Ueber
1-Phenyl-methyl-3-anilo-pyrazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Richard Berg
aus Barth.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei (E. Erichson)
1914.

Referent: Herr Geh. Hofrat Professor Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553625_0124

Mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ist das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon isomer. Ersteres wurde im Jahre 1883 von Knorr[1] durch Kondensation von 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Acetessigester erhalten, eine Reaktion, bei der sich das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Austritt von Alkohol und Wasser bildet. Dieses ist als Ausgangsmaterial für das 5-Antipyrin, dessen Entdeckung wir ebenfalls Knorr zu verdanken haben, von großer Bedeutung, weil das 5-Antipyrin in der Medizin als Fiebermittel sehr geschätzt wird.

Durch diese Erfolge Knorrs angeregt, wandte sich die Forschung hauptsächlich dem Studium der 5-Pyrazolone zu, und es ist so im Laufe der Zeit gelungen, fast alle Atome und Atomgruppen, durch welche man die Wasserstoffatome des Benzols substituieren kann, auch in den Ring des 5-Pyrazolons einzuführen, der, aus 2-Stickstoff- und 3-Kohlenstoffatomen bestehend, sich als außerordentlich beständig erwies.

Der näheren Untersuchung der 3-Pyrazolone aber stellten sich größere Schwierigkeiten entgegen, die in der Kostspieligkeit der bisher bekannten Darstellungsmethoden und in der geringen Ausbeute begründet waren. Das dem 5-Antipyrin entsprechende 3-Antipyrin wies außerdem bei der physiologischen Behandlung giftige Eigenschaften auf,[2] ein weiterer Grund, um das Interesse an der Erforschung dieser Reihe erlahmen zu lassen.

---

1) Ann. 238, 137.

2) Ber. XXV, Ref. 367, XXVIII, 629.

Der erste Repräsentant der 3-Pyrazolongruppe, das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon wurde 1887 ebenfalls von Knorr[3] durch Destillation von Zimmtsäurephenylhydrazid erhalten. Fast gleichzeitig entdeckten E. Fischer und Knoevenagel[4] ein weiteres Glied dieser Reihe, das 1-Phenyl-3-pyrazolon, indem sie das 1-Phenyl-4-brom-3-äthoxypyrazolon mit Salzsäure verseiften und das 1-Phenyl-4-brom-3-pyrazolon mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung reduzierten.

Das dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon entsprechende 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon verdanken wir H. Lederer,[5] der es durch Oxydation des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidons mit Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid, allerdings in geringer Ausbeute erhielt.

Diese Darstellungsmethoden der 3-Pyrazolone waren aber immerhin umständlich und gaben geringe Ausbeuten. Die Schwierigkeiten wurden erst behoben, als A. Michaelis und Karl Mayer[6] eine neue Methode zur Herstellung von 3-Pyrazolonen veröffentlichten.

Ausgehend von den Beobachtungen von Stolz,[7] der bei der Kondensation von Acetessigester und Acetyl- oder Benzoylphenylhydrazin mit Phosphortrichlorid in Toluollösung fand, daß sich 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon neben 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bildete, ließen Michaelis und Mayer[8] Phosphortrichlorid als Kondensationsmittel auf ein Gemisch von Monoacetylphenylhydrazin und Acetessigester in mole-

---

3) Ber. XX, 1107.
4) Ann. 239, 201.
5) Ber. XXIV. Ref. 234, XXIX, 519.
6) Berichte XXXVI, 717, Ann. 338, 267.
7) Journ. f. prakt. Chemie (2) 55, 164.
8) Ann. 338, 274.

kularem Verhältnis einwirken und erhielten nach dieser Methode das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in zufriedenstellender Ausbeute.

Das 3-Antipyrin wurde ebenfalls von Lederer[9] dargestellt, indem er das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100° erhitzte und das dabei entstandene jodwasserstoffsaure 3-Antipyrin durch Kaliumkarbonat zerlegte. Die bequemste Darstellungsweise ist von Jarmatz[10] angegeben, der auf das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon Dimethylsulfat einwirken ließ, das sich intermediär in 2-Stellung anlagert und durch Neutralisation mit Natronlauge wieder abgespalten wird. Das 3-Antipyrin wird dem Gemisch durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen.

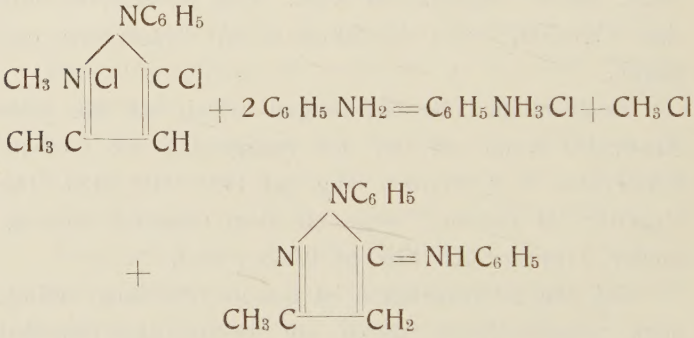
Nach meinen Beobachtungen erhielt ich die beste Ausbeute, wenn ich bei der Anlagerung die Oelbadtemperatur 3—4 Stunden lang auf 145—150° hielt. Die Reaktion ist beendet, wenn ein dem Gemisch entnommener Tropfen sich klar in Wasser löst.

Bei den 5-Pyrazolonen ist das in 5-Stellung befindliche Sauerstoffatom durch ein zweiwertiges Radikal ersetzbar. So wurde von A. Michaelis und R. Pander das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,[11] von Walther das 1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon[12] und von A. Michaelis und Hepner das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon[13] dargestellt.

---

9) Ber. XXV; Ref. 367.
10) Dissertation Rostock.
11) Ann. 361, 261, Stoermer u. Johannsen Ber. d. D. chem. Ges. 40, 3701.
12) Journ. f. prakt. Chem. 55, 143, Ann. 339, 139.
13) Ann. 385, 2.

Letztere Verbindung wurde erhalten, indem 1 Mol. Antipyrinchlorid mit 2 Mol. Anilin, das frisch destilliert und farblos sein muß, im Kolben mit Steigrohr 3—4 Stunden im Oelbade auf 200° (Außentemperatur) erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wird warm in Wasser gegossen, die abgeschiedene feste Masse abgesaugt, mit viel Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert oder in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Die Bildung der Verbindung erfolgt unter Abspaltung von Chlormethyl nach folgender Gleichung:

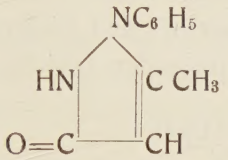


Von diesem 5-Anilopyrazolon sind nun von A. Michaelis in Verbindung mit H. Boie und F. Risse[14] verschiedene Derivate dargestellt worden. Es ist basischer Natur und bildet mit Säuren Salze, so z. B. das salzsaure, das Platindoppelsalz, das salpetersaure, jodwasserstoffsaure und saure schwefelsaure Salz. Das N in 2-Stellung ist ein tertiäres und lagert daher leicht Jodmethyl analog den Pyrinen zu einem Ammoniumsalz an. Die in 4-Stellung befindlichen H-Atome lassen sich

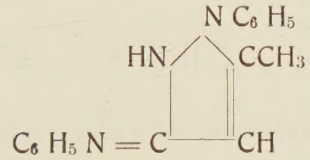
14) Ann. 385, 11 u. ff.

durch die Isonitrosogruppe vermittelst Natriumnitrit zu einem 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-anilopyrazolon ersetzen, das mit Reduktionsmitteln in ein Amin übergeführt werden kann und daher vielfacher Umsetzungen fähig ist.

Von dem 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon

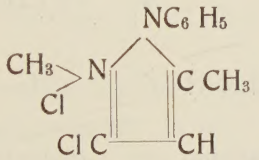


sind bisher Körper, in denen das Sauerstoffatom durch ein zweiwertiges Radikal ersetzt ist, nicht bekannt. Ich hielt es deshalb für nicht uninteressant, den Versuch zu machen, eine solche Verbindung zu erhalten und zwar das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon,



dessen Darstellung am nächsten lag.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen benutzte ich das 3-Antipyrinchlorid

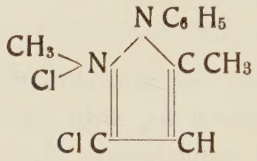


Ich gewann es nach der Methode von A. Michaelis und Mayer[15] analog der Bildung von 5-Antipyrin-

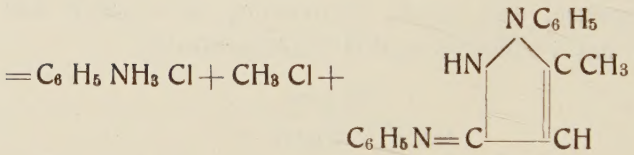
15) Ann. 338, 290.

chloriden,[16] indem ich auf 1 Mol. 3-Antipyrin resp. 4-Methyl-3-antipyrin $1\,^1/_2$ Mol. Phosphoroxychlorid im offenen Kolben am Steigrohr bei einer Oelbadtemperatur von 107° mehrere Stunden einwirken ließ. Die Isolierung der beiden Verbindungen geschah in jedem Falle in der an genannter Stelle angegebenen Weise.

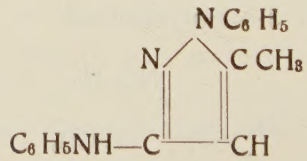
Die Bildung der 3-Anilopyrazolone erfolgt unter Abspaltung von Chlormethyl und Bildung von salzsaurem Anilin z. B. nach folgender Gleichung:



$+ 2\,NH_2\,C_6\,H_5$



Man kann diese Verbindung entweder wie angegeben als 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon oder auch als 1-Phenyl-5-methyl-3-anilinopyrazol auffassen:

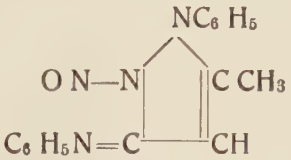


Für die Auffassung als 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon spricht z. B. das Verhalten gegen salpetrige

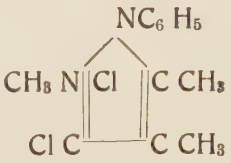
---

16) A. Michaelis u. Pasternack, Ber. 2398.

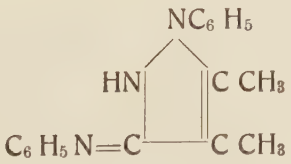
Säure, mit der das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon ein Nitrosamin bildet:



In gleicher Weise benutzte ich als Ausgangsmaterial für das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon das 1-Phenyl-2,4,5-dimethyl-2,3-dichlorpyrazol oder 4-Methyl-3-antipyrinchlorid:



das ich nach dem bei dem 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon angewandten Verfahren mit Anilin kondensierte. Ich gelangte so zu dem 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon:



Ueber die Formulierung gilt das oben beim 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon oder 1-Phenyl-5-methyl-3-anilinopyrazol Gesagte.

Beide Verbindungen haben nur schwach basische Eigenschaften, da im Gegensatz zu den 5 Anilopyrazolonen die Bildung von Salzen sehr viel schwerer er-

folgt. Sie sind vollständig wasserunlöslich, lösen sich verhältnismäßig schwer in Salzsäure, in konz. schwerer als in verdünnter. Sie bilden eine Reihe von Salzen wie das salzsaure Salz, Platindoppelsalz, Pikrate, doch werden diese Salze teils wie das salzsaure schon durch kaltes Wasser, teils wie die anderen Salze durch heißes Wasser zerlegt. Verdünnte Schwefelsäure wurde auch durch das 3-Anilopyrazolon neutralisiert, doch gelang es mir nicht die gebildete Verbindung rein zu erhalten, da sie nicht luftbeständig war und selbst im Exsikkator feucht blieb.

Mit verdünnter Salpetersäure bildet sich im Gegensatz zu den 5-Anilopyrazolonen kein neutrales Salz, sondern die Salpetersäure wirkt schon in der Kälte oxydierend, wie sich an dem entstehenden grünen Niederschlag erkennen ließ, der sich beim Erwärmen leicht gelb färbt. Konzentrierte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf beide Basen unter Bildung eines braunen Körpers ein, doch war dieser nicht kristallin zu erhalten und zeigte keinen einheitlichen Schmelzpunkt.

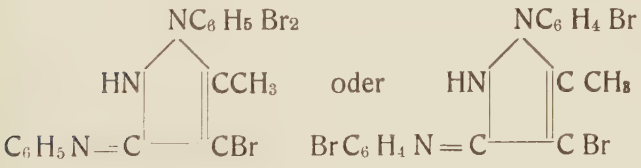
Bei dem Versuche ein jodwasserstoffsaures Salz zu erhalten, bildete sich bei der Einwirkung von wässerigem oder wässerig-alkoholischem Jodkalium auf die salzsaure Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons letzteres wieder zurück.

Brom wirkt sehr leicht auf das 3-Anilopyrazolon in essigsaurer oder Chloroformlösung ein. Ich ließ je 2, 4 und 6 Mol. Brom auf je 1 Mol. 3-Anilopyrazolon im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur einwirken und konnte in allen 3 Fällen nur ein Tribromid isolieren, womit die bei der Beschreibung der 5-Anilo-

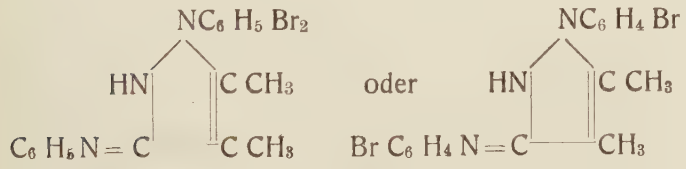
pyrazolone von A. Michaelis[17] geäußerte Ansicht bestätigt wird, daß sich leicht eine Tribromverbindung bilde, während die sonst isolierten Bromverbindungen wohl mehr als 1 Atom Brom enthielten, sonst aber Gemische darstellten.

Entsprechend ließ ich zwei Mol. Brom auf ein Mol. Methyl-3-anilopyrazolon einwirken und erhielt daraus ein Dibromid, woraus hervorgeht, daß erstens die Neigung zur Bildung von Tribromiden bei den 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolonen vorhanden ist und zweitens, daß ein Atom Brom in 4-Stellung eingetreten ist, da diese bei den 4-Methyl-3-anilopyrazolonen besetzt ist. Die beiden anderen Atome Brom ersetzten entweder 2 Wasserstoffatome in einem Phenylrest oder je 1 Wasserstoffatom im Phenyl und Anilinrest, wonach sich folgende Formeln für die Bromverbindungen aufstellen lassen:

I. Für das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon



II. Für das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon



17) Ann. 385, 8. 5 Anilopyrazolone.

Bei längerer Einwirkung von Jod auf das 3-Anilopyrazolon in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Jodsäure konnte ich wohl einen kristallinischen Körper erhalten, der aber mit der Zeit einen wechselnden Schmelzpunkt und verschiedenen Gehalt an Jod aufwies.

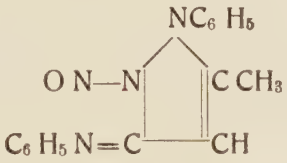
Getrocknetes Chlor, sowohl in für 2 Moleküle berechneter Menge wie im Ueberschuß angewendet, erzeugte mit dem 3-Anilopyrazolon in essigsaurer oder Chloroformlösung nur ein dunkles Oel, das sich nicht in kristalline Form überführen ließ.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das 3-Anilopyrazolon in alkoholisch salzsaurer Lösung unter Innehaltung niederer Temperatur (-5^0) konnte ich bei schnellem Arbeiten einen gelbgrünen Körper isolieren, der in absolutem Aether gelöst und im Schwefelsäureexsikkator mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt sich kristallin abschied. So gab er die Liebermann'sche Reaktion, verlor aber das Vermögen dazu, wenn er längere Zeit an der Luft stehen blieb, indem er dann in einen gelben Körper überging.

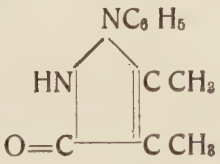
Bei meinen Versuchen, diesen Körper zu reduzieren, gelangte ich stets zu dem 3-Anilopyrazolon zurück. Ebensowenig konnte ich durch Oxydationsmittel zu einem neuen Körper kommen.

Analog ließ ich auf das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon in salzsaurer Lösung Natriumnitrit in berechneter Menge unter Eiskühlung einwirken. Ich bekam zwar eine grüne ölige Masse, die beim Verreiben mit Aether unter Eiskühlung fest wurde, auch die Liebermann'sche Reaktion gab, aber beim Versuche, den festen Körper umzukristallisieren, sich zersetzte. Ebenso zerfiel der Körper bei längerem Stehen im Exsikkator.

Die Tatsache nun, daß auch A. Michaelis[18] beim 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon keine Nitroso- oder Azoverbindung darstellen konnte, zweitens daß die beim 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon isolierte Verbindung sehr unbeständig war und sich weder reduzieren noch oxydieren ließ, sondern stets zu dem 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon zurückführte, drittens daß ich beim 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon scheinbar eine noch weniger beständige Nitrosoverbindung erhielt, machen es wahrscheinlich, daß die Nitrosogruppe ein H-Atom in 2-Stellung ersetzt, also ein 1-Phenyl-5-methyl-3-anilo-2-nitrosaminpyrazolon bildet nach folgender Formel:



Um festzustellen, ob ein 3-Pyrazolon, das in 4-Stellung besetzt ist, also eine 4-Nitrosoverbindung nicht bilden kann, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet, ließ ich auf das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon



in salzsaurer Lösung Natriumnitrit in berechneter Menge einwirken. Eine Reaktion konnte ich bei dem Versuche zwar feststellen, aber die gebildete grüne ölige Verbindung ließ sich auf keine Weise fest erhalten.

---

18) Ann. 358, 129.

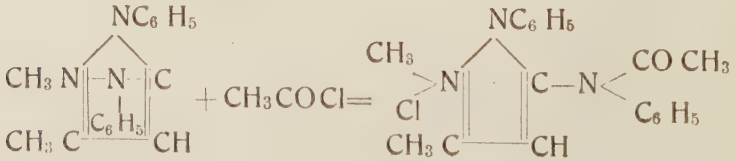
Aus den oben angeführten Gründen ist es auch verständlich, daß die Einwirkungen von Diazobenzolchlorid auf das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon ohne Ergebnis blieb.

Der Versuch den Acetyl- oder Benzoylrest in das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon resp. in das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon einzuführen dadurch, daß ich je einen dieser Körper mit Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid im Kolben mit Steigrohr mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzte, führte zu keinem Resultat. Ich erhielt jede der beiden Basen unangegriffen zurück.

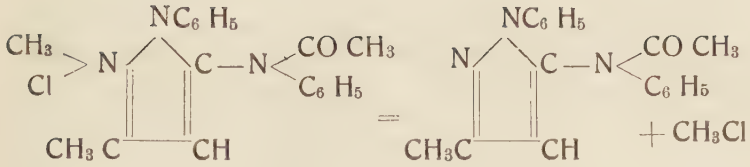
Der Versuch nach Schotten-Baumann die beiden Radikale in die Basen einzuführen, wobei ich das Gemisch stets alkalisch hielt, mißlang mir ebenfalls.

Um eine Einwirkung zu erzielen, mußten die Basen mit Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 130° erhitzt werden.

Nach A. Michaelis werden[19] die 5-Acetyl-anilopyrazole indirekt erhalten, wenn man an das 5-Anilopyrin Chloracetyl anlagert und die so erhaltenen Verbindungen der Destillation unterwirft, wobei sich Halogenalkyl abspaltet. Die Reaktion erfolgt nach folgenden Gleichungen:



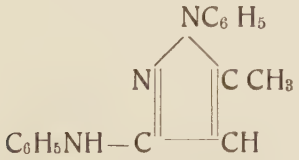
19) Ann. 385, 9.



In entsprechender Weise konnte die Benzoylverbindung dargestellt werden.

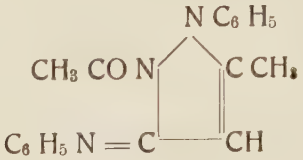
Bei dem 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon spricht gegen die Substitution eines H-Atoms in 4-Stellung durch den Acetyl- resp. Benzoylrest die Tatsache, daß die Acetyl- resp. Benzoyl-3-anilopyrazolone mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung kein Hydrazon bilden.

Es bleibt dann nur die Frage offen, ob das Acetyl- resp. Benzoylradikal in 3-Stellung eingetreten ist. Es würde in diesem Falle das 3-Anilopyrazolon als Pyrazol nach der Formel

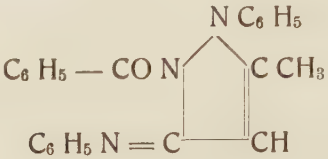


reagieren. Da aber nach A. Michaelis das am Anilinrest in 5-Stellung haftende H-Atom bis jetzt durch direktes Acetylieren oder Benzoylieren nicht substituiert werden konnte, sondern wie erwähnt, nur durch Anlagerung der betreffenden Säurechloride und nachfolgende Destillation erhalten werden kann, so bleibt nur die Möglichkeit, daß die untersuchten Körper als 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolone reagieren und das am Stickstoff in 2-Stellung befindliche H-Atom ersetzt wird. Die

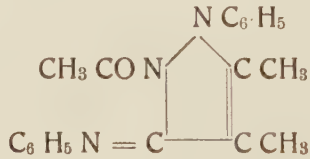
Formel für die Acetylverbindung des 1-Phenyl-5-methyl-2-acetyl ist danach:



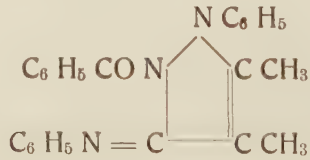
für die entsprechende Benzoylverbindung



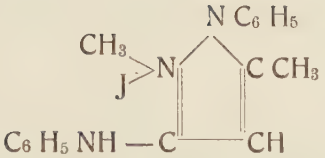
Analog ist die Formel des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolons für die Acetylverbindung:



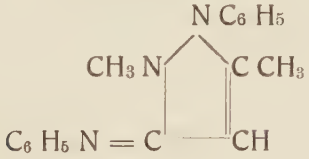
für die Benzoylverbindung:



Mit Jodmethyl verbindet sich das 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolon, indem es als 1-Phenyl-5-methyl-3-anilinopyrazol reagiert, zu einer quaternären Ammoniumbase von der Zusammensetzung:

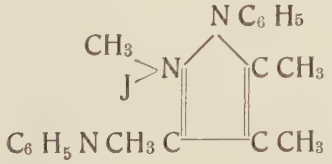


Dieses ist gleichzeitig das jodwasserstoffsaure Salz des 1-Phenyl-3-anilopyrins. Man kann den Jodwasserstoff durch Natronlauge eliminieren, so daß man zu einem Anilopyrin von der Zusammensetzung



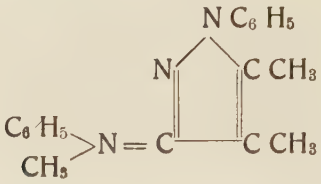
kommt. Die Umsetzungen bei dem 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon sind analog. Beide Verbindungen sind starke Basen, leicht löslich in Wasser, wasserhaltig weiß, wasserfrei gelb gefärbt. Sie bilden leicht Salze.

An das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrin lagerte ich wiederum Jodmethyl an und erhielt ein Jodmethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-methyl-anilinopyrazols



das ich im Vakuum der Destillation unterwarf, wobei ich zu einem 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pseudoanilopyrin

gelangte, indem sich das in 2-Stellung befindliche Jodmethyl abspaltete:

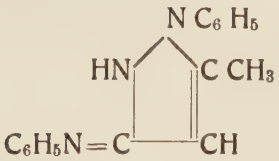


Das Pseudoanilopyrin ist gegenüber dem Anilopyrin durch seine geringere Wasserlöslichkeit charakterisiert, auch ist die Basizität sehr abgeschwächt.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des

1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons



$C_{16}H_{15}N_3$ Mol.-Gew. 275,16.

wie ich die Verbindung in nachfolgender Abhandlung stets bezeichnen werde, erhitzt man 24 g (1 Molek.-Gewicht) Antipyrinchlorid mit 18 g (2 Molek.-Gewichte) Anilin,[20] das frisch destilliert und farblos ist, in einem Kolben, der möglichst ganz von dem Gemisch angefüllt ist, am Steigrohr 3—4 Stunden im Oelbad auf 200° (Außentemperatur). Das Gemisch wird leicht blau, wenn der Kolben noch viel Luft enthält. Das Reaktionsprodukt wird noch heiß in eisgekühltes Wasser gegossen, in dem es zu einer weißen, festen Masse erstarrt, die auf der Nutsche abgesaugt und mit viel Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins gewaschen wird. Es wird in Alkohol oder Eisessig heiß gelöst und mit Wasser gerade bis zur Trübung versetzt. Das Pyrazolon scheidet sich beim Erkalten in kleinen weißen Blättern von dem Schmelzpunkt 144° ab. Ausbeute

21) Ann. 385, 11.

60 70 % des angewandten Antipyrinchlorids, wenn dieses über Schwefelsäure getrocknet war. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether und Benzol, schwerer löslich in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Natronlauge und Wasser. Das Pyrazolon ist leichter löslich in verdünnter Salzsäure als in konzentrierter.

Es hat reduzierende Eigenschaften, so wird Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat in der Wärme reduziert. Versetzt man eine alkoholische Lösung des 3-Anilopyrazolons mit Eisenchlorid, so tritt eine rotbraune Färbung ein, während eine salzsaure Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2142 g Substanz gaben 0,6068 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.

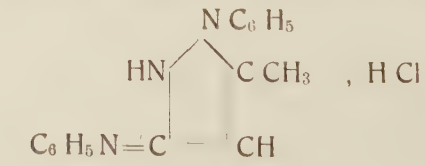
Berechnet:	Gefunden:
C = 77,04 %	77,27 %.
H = 6,06 %	6,32 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2024 g Substanz gaben 30,4 ccm N bei 760 mm Barometerstand und 22°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,90 %	17,08 %.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons.



$C_{16}H_{15}N_3HCl$ Mol. Gew. 285,61.

In die ätherische Lösung des 3-Anilopyrazolons leitet man getrocknete gasförmige Salzsäure, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach Abdekantieren des Aethers durch Reiben mit dem Glasstabe auf Eis gelblich kristallin erstarrt, und durch Waschen mit Aceton weiß wurde. Es hat den Schmelzpunkt 128° unscharf. Weil es leicht Salzsäure festhält, ließ ich es mehrere Tage an der Luft, mit Filterpapier bedeckt, in einer Kristallisierschale stehen; es änderte hierbei den Schmelzpunkt nicht. Durch Wasser wird es zersetzt.

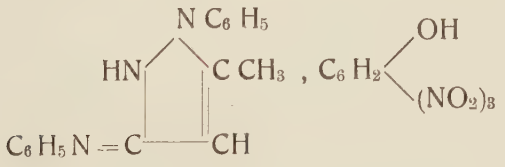
Durch Eindampfen des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons mit Salzsäure konnte ich das Salz nicht gewinnen.

Halogenbestimmung:

0,2792 g Substanz gaben 0,1382 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,42 %	12,24 %.

Pikrat des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons.



$C_{16}H_{15}N_3 , C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$ Mol. Gew. 478,2

Eine alkoholische Lösung von 3-Anilopyrazolon versetzt man mit konz. alkoholischer Pikrinsäurelösung,

wobei das Pikrat in gelben Flocken ausfällt, die abgenutscht und mit wenig Aether gewaschen werden. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 194°.

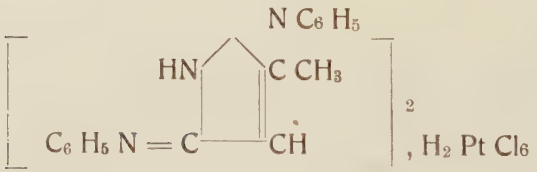
Es ist löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton und Chloroform; schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Aether.

Stickstoffbestimmung:

0,1742 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 752 mm Barometerstand und 15°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,57 %	17,45 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilopyrazolons.



$C_{32}H_{32}N_6Cl_6Pt$ Mol. Gew. 908,27

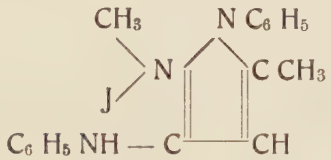
Das in H Cl gelöste 3-Anilopyrazolon versetzt man mit Platinchlorid, bis keine Fällung mehr erfolgt; es scheidet sich als gelbbraunes Pulver ab, das abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen und aus Alkohol, dem viel verdünnte Salzsäure zugesetzt war, umkristallisiert wurde. Es bildet braungelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 223°.

Platinbestimmung:

0,1060 g Substanz gaben 0,0228 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,49 %	21,51 %.

Jodmethylat des 1 - Phenyl - 5 - methyl - 3 - anilinopyrazols oder jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-3-anilopyrins.



$C_{17}H_{18}N_3J$ Mol. Gew. 391,09

Da das Jodmethyl auf eine methylalkoholische Lösung des 3 - Anilinopyrazols beim Kochen am Rückflußkühler nicht einwirkt, wird die methylalkoholische Lösung des 3-Anilinopyrazols mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr im Schießofen 6 Stunden auf 100° erhitzt; die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wird mit Alkohol aus dem Rohr herausgespült und der Alkohol verdunstet.

Auf Zusatz von wasserfreiem Aether wurde das Reaktionsprodukt fest, das aus Wasser umkristallisiert sich in feinen weißen Nadeln abschied.

Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure; schwer löslich in Ligroin; unlöslich in Aether.

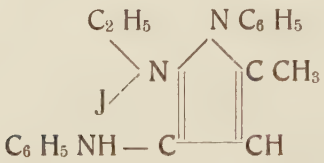
Schmelzpunkt 185°.

Halogenbestimmung:

0,2120 g Substanz gaben 0,1274 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,45 %	32,49 %.

Jodäthylat des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilinopyrazols oder jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-5-methyl-2-äthylanilopyrins.



$C_{18}H_{20}N_3J$ Mol. Gew. 405,1

Die äthylalkoholische Lösung des 3-anilinopyrazols im Einschmelzrohr wurde auf dem Wasserbade während einer Zeitdauer von 12 Stunden erhitzt, das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Alkohol in ein Becherglas gespült, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wurde mit viel wasserfreiem Aether versetzt, wodurch das Produkt unter Eiskühlung fest wurde. Aus Wasser konnte ich das Aethylat nicht kristallin erhalten, ich löste es deshalb in möglichst wenig Alkohol und versetzte die Lösung mit Aether bis zur Trübung; so erhielt ich ein mikrokristallines, etwas gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 187°.

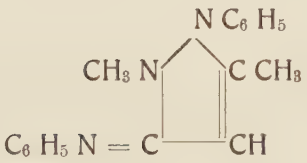
Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Aether.

Jodbestimmung:

0,1922 g Substanz gaben 0,1110 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,33 %	31,22 %.

1-Phenyl-2,5-dimethyl-2,3-anilinopyrazol oder 3-Anilopyrin.

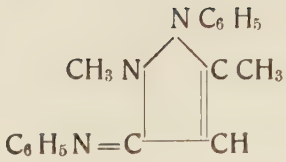


$C_{17}H_{17}N_3$ Mol. Gew. 263,17.

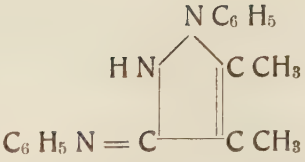
Die wässerige Lösung des Jodmethylats des 1-Phenyl-5-methyl-3-anilinopyrazols wird in der Kälte mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es entstand ein weißer Niederschlag, der sich nach 24stündigem Stehen vollständig abgesetzt hatte, worauf er abfiltriert und aus wasserfreiem Ligroin umkristallisiert wurde. Es schied sich in gelben Prismen ab, die den Schmelzpunkt 84° haben. Wasserhaltig sind die Anilopyrine weiß.

Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Benzol; schwer löslich in Ligroin, Petroläther.

Das 1-Phenyl-2,3-anilopyrin ist isomer mit dem 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon



1 Phenyl 3 anilopyrin



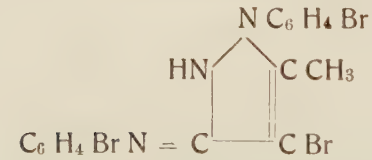
1 Phenyl 4,5 Dimethyl-3 anilopyrazolon.

Stickstoffbestimmung:

0,1844 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 756 mm Barometerstand und 18°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,97 %	16,12 %.

1-Bromphenyl-4-brom-5-methyl-3-bromanilopyrazolon.



$C_{16} H_{15} N_3 Br_3$ Mol.-Gew. 486,88.

Zu einer Eisessiglösung des 3-Anilopyrazolons wurde Brom solange hinzugefügt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Das Gemisch wurde längere Zeit sich selbst überlassen, wobei das Tribromid als weißer amorpher Körper ausfiel, wenn das Gemisch in natronhaltiges Eiswasser gegossen wurde. Durch Verunreinigungen ist derselbe häufig rotbraun oder blau gefärbt. Aus Eisessig, mit Tierkohle gekocht, kristallisierte das Tribromid in langen seidenglänzenden Fäden vom Schmelzpunkt 181° aus.

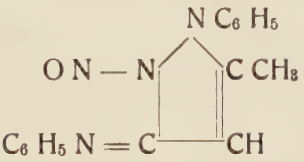
Es ist löslich in Essigsäure, Essigsäureester, Aether, Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Petroläther.

Halogenbestimmung:

0,1742 g Substanz gaben 0,2018 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 49,24 %	49,30 %.

1-Phenyl-5-methyl-3-anilo-2-nitrosaminpyrazolon.



$C_{16}H_{14}N_4O$ Mol.-Gew. 278,17

Eine Lösung von 2 g 3-Anilopyrazolon in 60 ccm heißem Alkohol wurde mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und durch eine Kältemischung abgekühlt. Dann wurden 0,75 g $NaNO_2$ in konzentrierter wässeriger Lösung und darauf schnell eiskaltes, Natronlauge enthaltendes, Wasser hinzugefügt, der entstandene grüngelbe Niederschlag schnell abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in wasserfreiem Aether gelöst. Die Lösung wurde schnell im Schwefelsäureexsikkator verdunstet, wobei grüngelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 97° hinterblieben. Dieser Körper gab die Liebermannsche Reaktion von Tiefblau in Braunrot übergehend zu Dunkelgrün.

Die Verbindung ist wenig an der Luft beständig, da sie aus Ligroin umkristallisiert die Liebermann-

sche Reaktion nur noch schwach gibt und beim Stehen an der Luft gelb wird.

Sie ist löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure; schwer löslich in Benzol, Xylol, Ligroin und unlöslich in Wasser, Natronlauge.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,1288 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 763 mm Barometerstand und 22°.

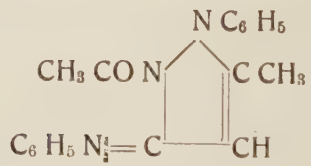
2. 0,1230 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 757 mm Barometerstand und 22°.

3. 0,1314 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 768 mm Barometerstand und 24°.

4. 0,1328 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 756 mm Barometerstand und 13°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,15 %	1. 20,92 %.
	2. 20,37 %.
	3. 19,88 %.
	4. 20,20 %.

1-Phenyl-5-methyl-2-acetyl-3-anilopyrazolon.



$C_{18}H_{17}N_3O$. Mol.-Gew. 291,16.

Essigsäureanhydrid reagierte mit dem 3-Anilopyrazolon weder durch Erhitzen auf dem Wasserbade am Steigrohr noch durch etwa $^1/_4$ stündiges Erhitzen mit offener Flamme. Deshalb wurde das 3-Anilopyrazolon mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr 6 Stunden

lang auf 140° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die Lösung alkalisch gemacht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde wiederum mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der verdunstet wurde, worauf eine harte, gelbliche Masse zurückblieb. Diese wurde mit Ligroin und Tierkohle gekocht, worauf sich die Acetylverbindung aus dem Filtrat in weißen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 77° abschied. Man hat dafür zu sorgen, daß beim Eindampfen die Lösung stets alkalisch bleibt.

Die Acetylverbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1588 g Substanz gaben 0,4286 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

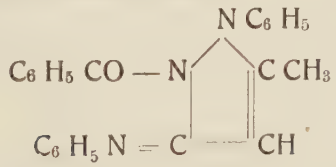
Berechnet:	Gefunden:
C = 74,2 %	73,95 %.
H = 5,88 %	6,14 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2126 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 761 mm Barometerstand und 13°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,44 %	14,59 %.

1-Phenyl-5-methyl-2-benzoyl-3-anilopyrazolon.



$C_{23}H_{19}N_3O$ Mol.-Gew. 353,2.

Ein Gemisch von 3-Anilopyrazolon mit Benzolchlorid wurde mit Natronlauge versetzt und das Ganze längere Zeit im Kolben geschüttelt. Trotzdem das Gemisch beständig alkalisch gehalten wurde, bildete sich die gewünschte Benzoylverbindung nicht. Deshalb wurde das 3-Anilopyrazolon mit Benzoylchlorid im Ueberschuß 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt, das grünfluoreszierende Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Dann wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether auf dem Wasserbade verdunstet war, hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, das sich fast in jedem Lösungsmittel mit grüner Fluoreszenz löste. Es wurde nun in wenig Aether gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich ein weißes Pulver ab, das kleine Schüppchen vom Schmelzpunkt 88° darstellte. Es wurde dann nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Petroläther, Benzol, Eisessig, Chloroform; unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Stickstoffbestimmung:

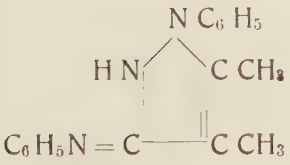
0,1512 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 763 mm Barometerstand und 24°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,90 %	12,29 %.

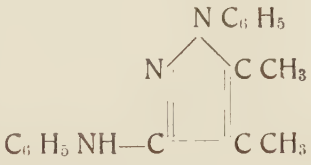
II. Teil.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolon oder 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilinopyrazol.

I.

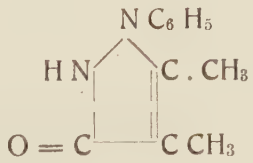


II.



$C_{17}H_{17}N_3$ Mol.-Gew. 263,16.

Um zu diesem Körper zu gelangen, ging ich vom 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon

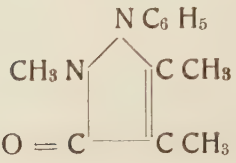


aus, das ich nach den Angaben von A. Drews[21] aus Methylacetessigester und Acetylphenylhydrazin unter Zusatz von Phosphortrichlorid gewann.

21) Inaug. Diss. Rostock 1905.

Hieraus stellte ich zunächst das

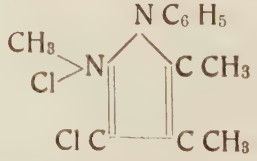
1-Phenyl-4-methyl-3-antipyrin



dar. Ich ließ auf das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon Dimethylsulfat im Ueberschuß einwirken, indem ich das Gemisch im Kolben am Steigrohr ca. 4 Stunden auf 145° erhitzte. Das Reaktionsprodukt wurde heiß in eisgekühltes Wasser gegossen, in dem es sich nach kurzer Zeit auflöste, und die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Das entstandene Antipyrin wurde der Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Der Chloroformauszug wurde verdunstet und der rotbraune, teilweise kristalline Rückstand aus Ligroin umkristallisiert, aus dem sich beim Abkühlen das 4-Methyl-3-antipyrin in langen Prismen vom Schmelzpunkt 97° abschied.

Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer löslich in Ligroin.

Dies 4-Methyl-3-antipyrin ist nun das Ausgangsmaterial für das 4-Methyl-3-antipyrinchlorid oder Chlormethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethylchlorpyrazols.



Zur Darstellung erhitzte ich 1 Mol. 4-Methyl-3-antipyrins mit 1 ½ Mol. Phosphoroxychlorid im Kolben mit

Steigrohr ca. 3 Stunden auf 107°. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch ließ ich auf Eisstückchen tropfen, wobei das gebildete 4-Methyl-3-antipyrinchlorid in dem sich bildenden Wasser in Lösung geht. Die wässerige Lösung neutralisierte ich dann unter Eiskühlung mit Soda und entfernte das daneben entstandene Chlorpyrazol durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Filtrieren der Lösung verdampfte ich zur Trockene und entzog dem Rückstande das Antipyrinchlorid durch Auskochen mit heißem Alkohol. Nach genügender Konzentration des Auszuges versetzte ich mit viel wasserfreiem Aether, wobei sich das 4-Methyl-3-antipyrinchlorid als weiße, pulverige Masse abschied. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper hatte den Schmelzpunkt 94°. Er ist sehr hygroskopisch und ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Aether.

Analog der Darstellung des 3-Anilopyrazolons erhitzt man 26 g 4-Methyl-3-antipyrinchlorid (1 Molgew.) mit 18 g (2 Molgew.) frisch destilliertem Anilin am Steigrohr im Kolben auf dem Oelbade 3—4 Stunden lang auf 200° (Außentemperatur), gießt dann das Reaktionsprodukt in eisgekühltes Wasser, in dem es bald zu einer festen Masse erstarrt, die man abnutscht und mit viel Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins wäscht. Dann wird es ganz analog dem 3-Anilopyrazolon behandelt; es scheidet sich aus verdünntem Alkohol in kleinen, grauweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° ab.

Meine Beobachtungen gehen dahin, daß man bessere Ausbeuten erhält, wenn man etwa 15° Außentemperatur niedriger, dafür 1—2 Stunden länger erhitzt. Arbeitet man mit durchaus trockenem Material, so sind die Ausbeuten besser als beim 3-Anilopyrazolon.

Es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform,

Aceton, Benzol, schwerer löslich in Aether, Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Es hat ebenfalls reduzierende Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, die aber meistenteils durch heißes Wasser wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden, so daß offenbar die basischen Eigenschaften noch mehr abgeschwächt sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1012 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 753 mm Barometerstand und 12°.

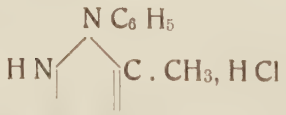
Berechnet:	Gefunden:
N = 15,97 %	16,07 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1642 g Substanz gaben 0,4676 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,55 %	77,66 %.
H = 6,51 %	6,60 %.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolons.



$C_6H_5N = C \qquad C\,CH_3$

$C_{17}H_{17}N_3 . HCl$ Mol.-Gew. 299,62.

Man löst das 4-Methyl-3-anilopyrazolon in wasserfreiem Aether und leitet in die ätherische Lösung ge-

trocknetes Salzsäuregas ein. Das Salz fällt als grünliches Pulver aus, das ich mit Aether und Aceton nachwusch und das nun weiße mikrokline Kristalle vom Schmelzpunkt 181° darstellte.

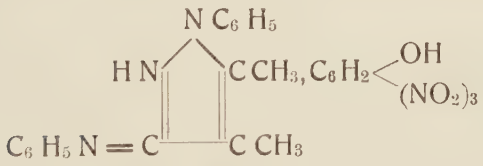
Bei der Berührung mit Wasser zerfällt es in seine Komponenten. Zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure ließ ich das Salz mehrere Tage an der Luft stehen, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte.

Halogenbestimmung:

0,2020 g Substanz gaben 0,0983 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,66 %	11,49 %.

Pikrat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilopyrazolons.



$C_{23}H_{20}N_6O_7$ Mol.-Gew. 492,22.

Man versetzt die alkoholische Lösung des 4-Methyl-3-anilopyrazolons mit konzentrierter wässeriger Pikrinsäure, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Aether nach. Das aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen kristallisierende Pikrat hat den Schmelzpunkt 171°.

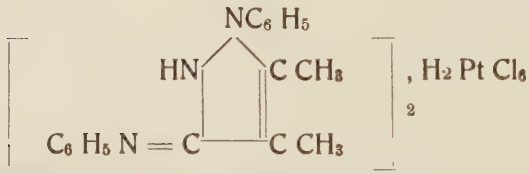
Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform; schwer löslich in Aether und Ligroin.

Stickstoffbestimmung:

0,1308 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 757 mm Barometerstand und 19°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,08 %	16,87 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilo-pyrazolons.



$C_{34}H_{36}N_6PtCl_6$ Mol. Gew. 938,30

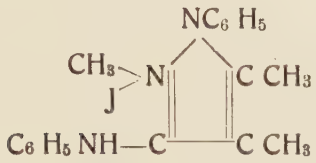
Das in Alkohol gelöste 4-Methyl-3-anilopyrazolon versetzt man mit Salzsäure und läßt dann Platinchlorid so lange hinzutröpfeln, als noch Fällung eintritt. Der gelbe kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Beim Versuch, das Reaktionsprodukt aus Alkohol und Salzsäure umzukristallisieren, zerfiel es in seine Komponenten. Schmelzpunkt 202°.

Platinbestimmung:

0,1424 g Substanz gaben 0,0297 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,85 %	20,92 %.

Jodmethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-anilinopyrazols oder jodwasserstoffsaures Salz des 4-Methyl-3-anilopyrins.



$C_{18}H_{20}N_3J$ Mol. Gew. 405,11

Man erhitzt 4-Methyl-3-anilopyrazolon in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf dem Wasserbade, spült das dunkelbraune Produkt mit Alkohol in ein Becherglas, verdunstet den Alkohol und setzt unter Eiskühlung viel wasserfreien Aether hinzu; das bald fest werdende Produkt wird abgesaugt und mit viel Aether gewaschen. Aus Wasser umkristallisiert, bildet es feine weiße Nadeln von Schmelzpunkt 203°.

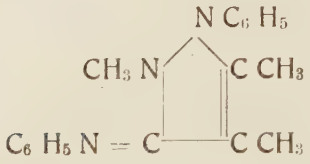
Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer löslich in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Aether.

Halogenbestimmung:

0,1530 g Substanz gaben 0,0882 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,33 %	31,24 %.

1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-2,3-anilinopyrazol oder 4-methyl-3-anilopyrin.



$C_{18}H_{19}N_3$ Mol. Gew. 277,20.

Man löst das Jodmethylat in viel Wasser und versetzt die Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge, bis kein Niederschlag mehr eintritt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich der Niederschlag abgesetzt, man filtriert ab und kristallisiert aus wasserfreiem Ligroin um. Während das 4-Methyl-3-anilopyrin sonst weiß aussieht, bildet es jetzt wasserfrei gelbgefärbte Nadeln, die in Drusen nadlig kristallisieren und den Schmelzpunkt 91° haben.

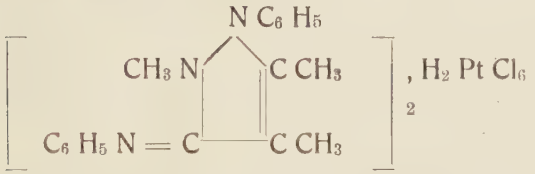
Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, schwerer löslich in Ligroin, Petroläther; es ist in verdünnter Salzsäure löslich und fällt auf Zusatz von Natronlauge wieder aus.

Stickstoffbestimmung:

0,1704 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 763 mm Barometerstand und 22°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,82 %	14,9 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-4-methyl-2,3-anilopyrins.



$C_{36}H_{40}N_6PtCl_6$ Mol. Gew. 964,3.

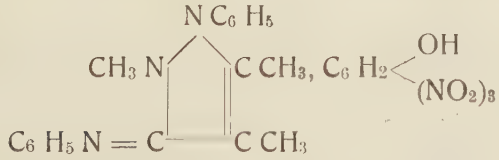
Das in verdünnter Salzsäure gelöste 4-Methyl-3-anilopyrin versetzt man mit Platinchlorid, bis kein Niederschlag mehr eintritt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und aus Alkohol, dem reichlich verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, umkristallisiert; es bildet orangegelbe Blättchen, die unscharf bei 208° schmelzen.

Platinbestimmung:

0,0818 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0164 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,24 %	20,05 %.

Pikrat des 1-Phenyl-4-methyl-2,3-anilopyrins.



$C_{24}H_{22}N_6O_7$ Mol.-Gew. 506,2.

Man versetzt die alkoholische Lösung des Methyl-3-anilopyrins mit konzentrierter wässeriger Pikrinsäure, dampft ein und fällt nach Abkühlung mit Aether. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Die kleinen gelben Nadeln haben den Schmelzpunkt 147°.

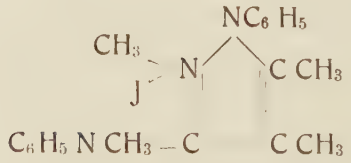
Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton; schwer löslich in Ligroin, Petroläther; unlöslich in Aether.

Stickstoffbestimmung:

0,1660 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 760 mm Barometerstand und 19°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,61 %	16,40 %.

Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-anilo-4,5-dimethyl-pyrazols.



$C_{19}H_{22}N_3J$ Mol.-Gew. 419,13.

Methyl-3-Anilopyrin wird mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Einschmelzrohr 6 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt spült man mit Alkohol in ein Becherglas, verdunstet den Alkohol und versetzt unter Eis-

kühlung mit viel wasserfreiem Aether. Das bald fest werdende körnige Produkt wird auf der Nutsche abgesaugt und mit viel Aether gewaschen. Das Jodmethylat bildet aus Wasser umkristallisiert glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 183°.

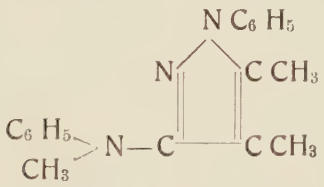
Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; schwer löslich in Ligroin, Petroläther; unlöslich in Aether.

Halogenbestimmung:

0,2098 g Substanz gaben 0,1188 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 30,28 %	30,58 %.

4-Methyl-pseudo-3-anilopyrin oder 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-methyl-anilinopyrazol.



$C_{18}H_{19}N_3$ Mol.-Gew. 277,20.

Man erhitzt das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-anilino-4,5-dimethylpyrazolons unter vermindertem Druck. Bei 160° und 18 mm Druck geht die Abspaltung des Jodmethyls vor sich, sie ist beendet, wenn das Aufschäumen im Kolben aufhört. Das Produkt färbte sich plötzlich blau, ich hörte deshalb mit der Destillation auf, spülte den Kolbeninhalt mit Alkohol heraus und fällte mit Wasser. Das blaue Produkt kochte ich mit Ligroin und Tierkohle, aus dem farblose monokline Prismen vom Schmelzpunkt 81° auskristallisierten.

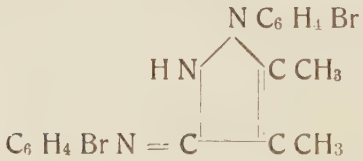
Es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser; schwerer löslich in Ligroin.

Stickstoffbestimmung:

0,1934 g Substanz gaben bei 765 mm Barometerstand und 21° 25,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,82 %	15,01 %.

1-Bromphenyl-4,5-dimethyl-3-bromanilopyrazolon.



$C_{17}H_{15}N_3Br_2$ Mol. Gew. 421.

1 Mol. 4-Methyl-3-anilopyrazolon wurde mit 2 Mol. Brom im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade 12 Stunden erhitzt, das Produkt in kaltes Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das zuerst sich weiß, dann grün und schließlich braunfärbende Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Analyse gab kein Monobromid wie zu erwarten war, sondern ein Dibromid, dessen feine Nädelchen den Schmelzpunkt 143° haben.

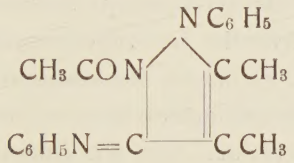
Es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Chloroform; schwerer löslich in Ligroin, Petroläther; unlöslich in Wasser.

Halogenbestimmung:

0,1276 g Substanz gaben 0,1134 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 37,96 %	37,82 %.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-2-acetyl-3-anilopyrazolon.



$C_{19}H_{19}N_3O$ Mol. Gew. 305,2.

Man erhitzt Methyl-3-anilopyrazolon mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 130°, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, versetzt die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Alkali und verdampft das Ganze zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Die feinen, etwas bräunlich gefärbten Schüppchen haben den Schmelzpunkt 146°.

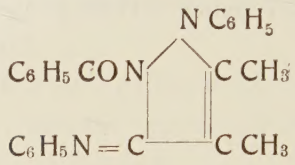
Es ist löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol, Chloroform; schwerer löslich in Ligroin und Aether.

Stickstoffbestimmung:

0,1504 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 764 mm Barometerstand und 21°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,78 %	14,07 %.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-2-benzoyl-3-anilopyrazolon.



$C_{24}H_{21}N_3O$ Mol. Gew. 367,2.

Man erhitzt 4-Methyl-3-anilopyrazolon mit überschüssigem Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 130°, gießt das Reaktionsprodukt in mit Natronlauge alkalisch gemachtes Wasser und verdampft das Gemisch zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, wobei eine feste, braune Masse hinterblieb, die zur Reinigung verschiedentlich in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Die Verbindung kristallisiert in etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

Sie ist löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol; schwerer löslich in Ligroin und Petroläther.

Stickstoffbestimmung:

0,2310 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 756 mm Barometerstand und 20°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,45 %	11,66 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung von Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. A. Michaelis, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die in überaus liebenswürdiger Weise mir erteilten wertvollen Ratschläge.

Lebenslauf.

Am 18. Februar 1872 wurde ich, Max, Wilhelm, Hermann, Richard Berg, als zweiter Sohn des Kaufmanns und Kämmerers Theob. Berg in Barth geboren.

Bis Ostern 1885 besuchte ich die gehobene Stadtschule dort und dann das Gymnasium in Anklam, das ich Ostern 1890 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich widmete mich dem Kaufmannsberufe und war, nachdem ich nach Absolvierung meines Dienstjahres 1892/93 längere Jahre im Auslande tätig gewesen, bis Ende 1909 selbständiger Geschäftsinhaber in Barth und in Hamburg. Aus Gesundheitsrücksichten mußte ich mein Unternehmen in Hamburg verkaufen und habe seit dem Sommersemester 1910 dem Studium der Chemie an hiesiger Universität obgelegen. Die vorliegende Arbeit begann ich, nachdem ich das Verbandsexamen vor Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Michaelis am 3. Februar 1912 abgelegt hatte, und beendete sie mit Schluß des Sommersemesters 1913. Das Rigorosum bestand ich am 31. Januar 1914.